ausverkauft / out of stock

BERICHT

zur
Zertifizierung der
Legierungsbestandteile (Ca, Sn, Al)
und der Verunreinigungen (Ag, Bi, Cu)
in einer Blei-Akku-Legierung
(PbCaSnAl)

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-101

Juni 1999

Koordinator: Dr. Klaus Meier
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
D - 12205 Berlin
Tel.: 030/8104 1112
Fax.: 030/8104 1117

Laboratorium I.11 “Metallanalytik”

ZUSAMMENFASSUNG

Der Bericht beschreibt die Probenpräparation, die Analyse und die Zertifizierung einer Blei-Akku-Legierung (PbCaSnAl) mit der Bezeichnung BAM-101.
Das zertifizierte Referenzmaterial ist vorgesehen für die Röntgenfluoreszenz- und Emissionsspektralanalyse und ist erhältlich in Form von ca. 3 cm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 5 cm.

Folgende Massenanteile und Unsicherheiten sind zertifiziert:

Element	**Massenanteil** in %	**Unsicherheit*** in %
Ca	0,1436	± 0,0016
Sn	0,293	± 0,007
Al	0,0257	± 0,0006
	in µg/g	in µg/g
Ag	28,8	± 0,7
Bi	165	± 4
Cu	17,3	± 1,7

*Vertrauensbereich bei einem Vertrauensniveau von 95%

Details zur Herstellung des Referenzmaterials sowie zur Bestimmung der Homogenität und zu den analytischen Methoden sind im Bericht beschrieben.
Am Zertifizierungs-Ringversuch beteiligten sich 13 Laboratorien.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einführung	5
1.1	Anwendungsbereiche	5
1.2	Herstellung von Referenzmaterialien	5
2.	Beteiligte Laboratorien	5
3.	Probenpräparation	6
3.1	Ausgangsmaterial	6
3.2	Referenzmaterial	7
4.	Homogenitätsuntersuchungen	7
4.1	Homogenitätsuntersuchung der Fläche	7
4.2	Homogenitätsuntersuchung der Länge	7
4.3	Ergebnisse	9
5.	Zertifizierung	9
5.1	Verwendete Abkürzungen	10
5.2	Kurzbeschreibung der Analysenverfahren	10
5.3	Kalibrierung	10
5.4	Analysenergebnisse und statistische Betrachtung	17
6.	Hinweise für den Benutzer	30
7.	Literatur	30
8.	Information und Probenvertrieb	30
9.	Anhang	32

1. Einleitung

1.1 Anwendungsbereich

In der metallverarbeitenden Industrie werden bei der Eingangskontrolle von Rohmaterial wie Schrotten, der Produktionsüberwachung (z.B. Zusammensetzung von Schmelzen) und bei der abschließenden Qualitätskontrolle der Produkte wegen des geringen Arbeits- und Zeitaufwandes als Bestimmungsmethoden für die chemische Zusammensetzung der Proben bevorzugt die Röntgenfluoreszenz- und Emissionsspektralanalyse eingesetzt.
Hierfür sind geeignete Rekalibrierproben notwendig, um mögliche Störeinflüsse durch unterschiedliches Materialgefüge der verschiedenen Legierungstypen und spektrale Interelementeffekte auszuschließen. Für derartige Rekalibrierungen wird die Analysenkontrollprobe AKP BAM - 101 verwendet. Bei dieser Probe handelt es sich um eine Bleilegierung mit den Legierungsnebenbestandteilen Ca, Sn und Al. Ihr Haupteinsatzgebiet liegt in der bleiverarbeitenden Industrie, z.B. bei der Herstellung von Blei-Akkumulatoren.

1.2 Herstellung von Referenzmaterialien

Die Produktion zertifizierter Referenzmaterialien erfolgt entsprechend dem Bedarf der Industrie. Für neue Materialien werden nach einer Marktanalyse die gewünschten Massengehalte der einzelnen Elemente in der geplanten Probe in den beteiligten Gremien (European Committee for Standardisation (CEN), Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff-und Umwelttechnik (GDMB) etc.) diskutiert und festgelegt. Die Herstellung der Referenzmaterialien auf Blei-Basis erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss “Blei” des Chemikerausschusses der GDMB.
Das Material wird in einem geeigneten Industriebetrieb entsprechend den Vorgaben bzgl. der Gehalte an Legierungsbestandteilen und Verunreinigungen hergestellt. Nach einem Homogenitätstest werden die Massenkonzentrationen der interessierenden Elemente in einem Zertifizierungsringversuch ermittelt. Für den Ringversuch werden Laboratorien ausgewählt, die ihre Befähigung durch die Mitarbeit an vorangegangenen Verfahrensentwicklungen für die zu bestimmenden Elemente gezeigt haben. Ein Qualifizierungsringversuch wird deshalb vor dem eigentlichen Zertifizierungsringversuch nicht vorgenommen.
Grundlage für die Zertifizierung sind die relevanten ISO-Guides [1, 2, 3] und die “Guidelines for the production and certification of BAM reference materials” [4].
Nachfolgend beschrieben ist die Zertifizierung des Referenzmaterials AKP BAM-101.

2. Beteiligte Laboratorien

Herstellung des Materials:
- Muldenhütten Recycling und Umwelttechnik GmbH, Freiberg (Herstellung der Legierung als Blockmaterial)
- VAW aluminium AG, Bonn (Strangguß)

Homogenitätstest:
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Chemische Analysen zur Zertifizierung:
- “Berzelius” Stolberg GmbH, Stolberg
- Boliden Bergsöe AB, Landskrona (S)
- Britannia Refined Metals, Bredhurst (UK)
- BSB Recycling GmbH, Braubach
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Labor I.11 (Metall-analytik), Berlin
- Compagnie Française d'Electro-Chimie, Outarville (F)
- DETA Akkumulatorenwerk GmbH, Bad Lauterberg
- Metaleurop Recherche, Trappes (F)
- Metaleurop Weserblei GmbH, Nordenham
- M.I.M Hüttenwerke Duisburg GmbH, Duisburg
- Muldenhütten Recycling und Umwelttechnik GmbH, Freiberg
- Norddeutsche Affinerie AG, Hamburg
- VB Autobatterie GmbH, Hannover

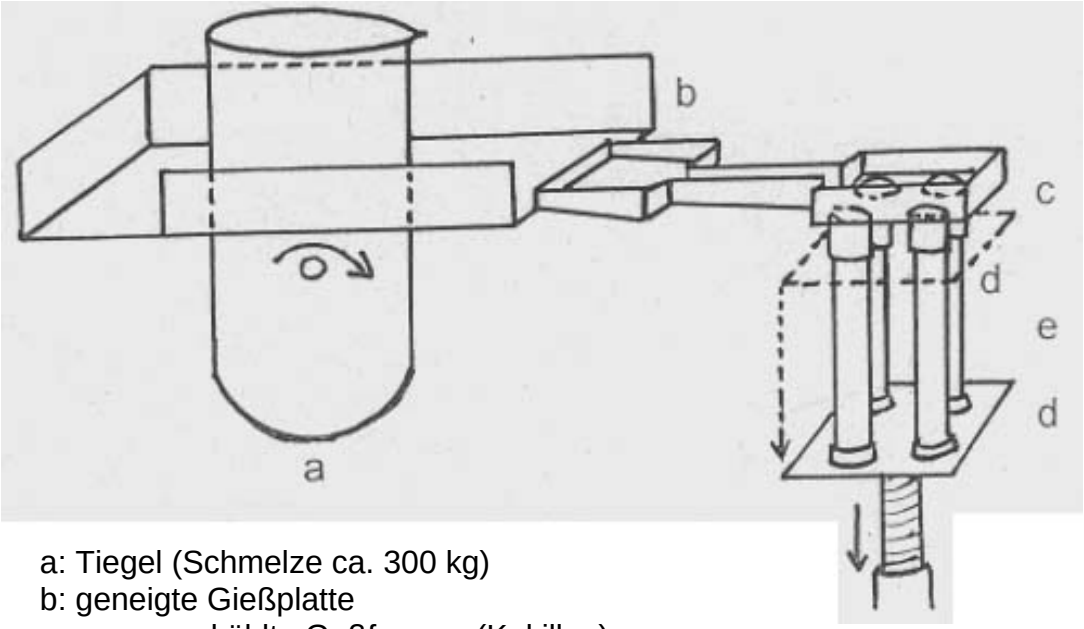
Statistische Auswertung:
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

3. Probenpräparation

3.1 Ausgangsmaterial

Als Rohmaterial diente ein industrielles Produkt der Muldenhütten Recycling und Umwelttechnik GmbH, Freiburg. Dieses lag in Form gegossener Barren vor. Aus einer induktiv beheizten Schmelze dieser Barren von ca. 250 kg wurde von der VAW aluminium AG, Bonn im Stranggußverfahren (Abb. 1) in zwei Abgüssen jeweils parallel vier Stangen Probematerial hergestellt.

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer kontinuierlichen Stranggußanlage



a: Tiegel (Schmelze ca. 300 kg)
b: geneigte Gießplatte
c: wassergekühlte Gußformen (Kokillen)
d: Halterungsvorrichtung für Füße (Stangenanfang)

Die Kenndaten der Materialien sind:

Chargen-Nr.	025
Stangendurchmesser	6 cm
Stangenlänge	ca. 100 cm
Anzahl und	4 x 40153/1 (Stangen A, B, C, D)
Bezeichnung	4 x 40153/2 (Stangen A, B, C, D)

3.2 Referenzmaterial

Bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung wurden die Stangen nach Entfernen der Gußhaut (ca. 0,5 cm) in Segmente zersägt, deren Schnittflächen plan abgedreht und gestempelt (BAM 101). Die Versandschachteln werden mit fortlaufenden Probennummern gekennzeichnet. Das Referenzmaterial ist erhältlich in Form von ca. 3 cm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 5 cm.

4. Homogenitätsuntersuchungen

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung führte die Homogenitätsuntersuchungen für das zu zertifizierende Material durch. Für die relevanten Elemente Al, Sn und Ca wurde mit Hilfe der Emissionsspektralanalyse (OES) nach Funkenanregung (Funkenspektrometer OBLF QSL 1500) die Homogenität sowohl über die Fläche als auch über die Länge der Stangen geprüft.
Für die Untersuchungen wurden vom Gießanfang (Fuß) und Gießende (Kopf) einer jeden Stange ca. 6 cm entfernt und verworfen. Vom verbleibenden Material wurde jeweils ein Zylinder von ca. 3 cm Höhe von den Enden (Kopf und Fuß)und zusätzlich aus der Stangenmitte abgetrennt (Abb. 2) und für den Homogenitätstest verwendet. Die Anzahl dieser Probenzylinder entspricht, wie von der ASTM-Norm E 826-90 [5] gefordert, 8% der Gesamtprobenzahl.

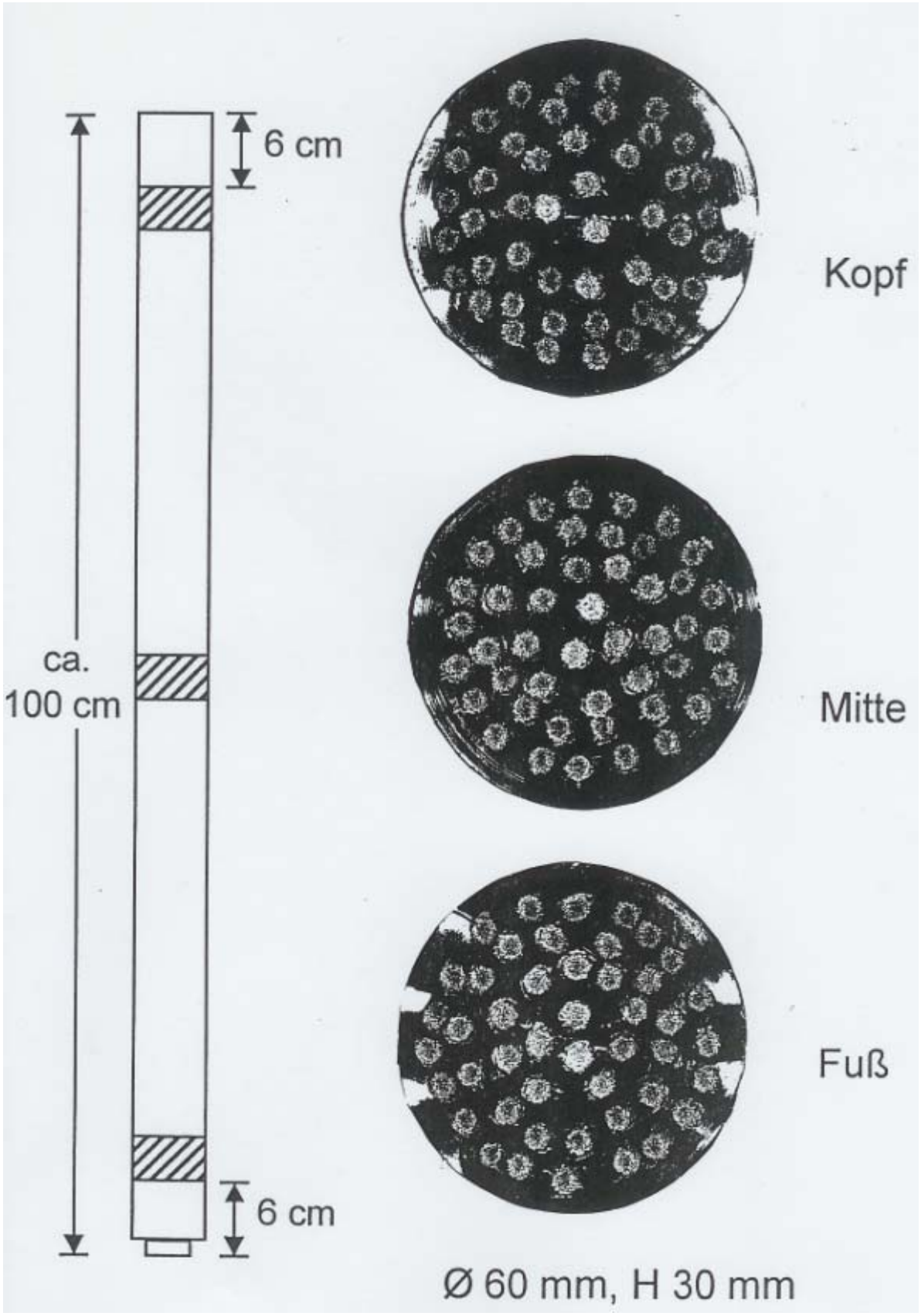
4.1 Homogenitätsuntersuchung der Fläche (radial)

Die Homogenität über die Fläche wurde geprüft, indem die Massenanteile der relevanten Elemente bei sechs Zylindern durch Abfunkungen über einen Außenring (20 Messungen), einen Mittelring (14-15 Messungen), einen Innenring (8-10 Messungen) und das Zentrum (2-4 Messungen) ermittelt wurden (Abb. 2). Es wurden dafür Zylinder aus beiden Abgüssen ausgewählt.
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang dargestellt.

4.2 Homogenitätsuntersuchung der Länge (axial)

Für den Homogenitätstest über die Länge wurden alle Probezylinder auf die Elemente Al, Bi, Sn und Ca mit der Emissionsspektralanalyse untersucht. Die Messungen erfolgten in sechs Durchgängen mit jeweils zwei Abfunkungen pro Probe, wobei die Reihenfolge der Proben vor jedem Durchgang willkürlich gewählt wurde.

Abbildung 2: Homogenitätsuntersuchung (Entnahmestellen der Probezylinder und Abfunkflecken)



Die Analysendaten dieser Untersuchung finden sich zusammen mit der Auswertung im Anhang. Die statistische Auswertung erfolgte mit dem in der BAM entwickelten Programm zur Durchführung und Auswertung von Homogenitätsuntersuchungen “HOMEX 1.0 für EXCEL 5.0” [6].
Hierbei wurde eine Varianzanalyse durchgeführt, mit der festgestellt werden kann, ob innerhalb der Proben und zwischen den Proben signifikante Unterschiede im Hinblick auf den späteren Anwendungsbereich (Funkenemissionsspektrometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse) bestehen. Für den Vergleich der Varianzen “innerhalb” und “zwischen” den Proben wurde die Prüfgröße D ($D = s^2_{zwischen} / s^2_{innerhalb}$) gebildet und damit die Homogenitätskennzahl D/F berechnet. F ist dabei der Tabellenwert der F-Verteilung für $f_1 = Z-1$ und $f_2 = N-Z$ Freiheitgrade. Ist $D > F$, so kann auf dem vorgewählten Signifikanzniveau von 1% eine inhomogene Verteilung des entsprechenden Elementes zwischen den Proben angenommen werden. Für $D < F$ kann aus dem vorliegenden Datenmaterial nicht auf eine Inhomogenität geschlossen werden.

Für diesen Test mußten die Proben mit einem Zahlencode versehen sein. Dieser ergab sich aus den Kenndaten der Probenzylinder wie folgt:

1. Abguß: 1	Stange A: 1	Fuß: 1
2. Abguß: 2	Stange B: 2	Mitte: 2
	Stange C: 3	Kopf: 3
	Stange D: 4	

Bei der Auswertung wurden für Al nur vier der sechs Meßdurchgänge berücksichtigt, da bei den beiden anderen gerätetechnisch bedingte Störungen auftraten.

4.3 Ergebnisse

Die Standardabweichungen, die sich bei der Untersuchung der Flächenhomogenität für die einzelnen Meßreihen ergaben, sind für alle Elemente deutlich niedriger als die im Zertifikat angegebenen Werte für die Standardabweichung der Meßreihen-mittelwerte des Zertifizierungsringversuches. Eine eventuelle Flächeninhomogenität hat somit keinen signifikanten Einfluß auf die Unsicherheiten der zertifizierten Werte.

Für die axiale Verteilung der Elemente Ca, Sn, Al und Bi wurden anhand des statistischen Tests keine signifikanten Ergebnisunterschiede festgestellt. Eine Inhomogenität ist aus dem vorhandenen Datenmaterial nicht nachweisbar, so daß das Material als Referenzmaterial eingesetzt werden kann.

5. Zertifizierung

An der chemischen Analyse der Proben beteiligten sich 13 Laboratorien. Es handelte sich dabei in der Regel um Laboratorien der metallverarbeitenden Industrie, die über eine große Erfahrung auf dem Gebiet der Analytik von Blei-Legierungen verfügen.

In den Proben wurden die Massenanteile der Elemente Ca, Sn, Al, Ag, Bi und Cu bestimmt, wobei pro Element jeweils 6 Einzelwerte (in Ausnahmefällen nur 5) aus getrennten Einwaagen ermittelt wurden.

5.1 Verwendete Abkürzungen der Analysenverfahren

A Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung (F AAS)
AT1 Atomabsorptionsspektrometrie (F AAS), Pb-Abtrennung als Chlorid
AT2 Atomabsorptionsspektrometrie (F AAS), Pb-Abtrennung als Nitrat
E Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung (ET AAS)
I Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES)
IT1 Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES), Pb-Abtrennung als Chlorid
IT2 Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES), Pb-Abtrennung als Nitrat
IT3 Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES), Pb-Abtrennung als Sulfat
IEx Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES), Extraktion als Diethyldithiocarbamidat
T Iodometrische Titration, Abtrennung als Zinnsäure und Reduktion mit unter phosphoriger Säure

5.2 Kurzbeschreibung der Analysenverfahren

Die Analysenverfahren, die die Laboratorien für die Bestimmung eingesetzt haben, sind für die einzelnen Elemente in den Tabellen 1 bis 6 aufgelistet.
Die Tabellen definieren für jede Methode die Abkürzung, die in den Ergebnistabellen (Tabelle 7 bis 12) gegeben sind und zeigen auf

- die Laboratorien, die nach diesem Verfahren analysiert haben,
- die Probenmenge, die eingesetzt wurde,
- die Probenvorbereitung und
- die Bestimmungsmethode.

5.3 Kalibrierung

Bei allen Analysenverfahren, für die eine Kalibrierung notwendig ist, wird ein Kalibrierverfahren mit Bezugslösungen eingesetzt. Für die Herstellung der Bezugslösungen waren nur reine Metalle und Verbindungen mit bekannter Stöchiometrie und Reinheit zulässig. In Ausnahmefällen wurden auch kommerziell erhältliche Standardlösungen, die zuvor mit gravimetrisch erstellten Kalibrierlösungen überprüft wurden, als Arbeitsstandard akzeptiert. In der Regel erfolgte eine Matrixangleichung mit Feinblei. Verzichtet wurde darauf in einigen Fällen, in denen eine Matrixabtrennung in den Probenlösungen erfolgte.

Ca - Bestimmung

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	4	2 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch, Zusatz von $La(NO_3)_3$	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	5	2 g	Lösen in HNO_3	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	11	0,2 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	12	1 g	Lösen in Gemisch aus Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure, Zusatz von $LaCl_3$	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
AT2	1	0,25 g	Lösen in HNO_3 , Abrauchen mit HBr zur Entfernung des Sn, Abtrennung des Pb als Nitrat	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	2	5 g	Lösen in HBF_4 und HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	3, 10, 13	1 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	7 8	ca 0,5 g 1 g	Lösen in HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
IT1	9	2 g	Lösen in HNO_3 und HF, Abtrennung des Pb als Chlorid	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
IT2	1	0,25 g	Lösen in HNO_3 , Abrauchen mit HBr zur Sn-Entfernung, Abtrennung des Pb als Nitrat	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES

Tabelle 1: Analysenverfahren für die Bestimmung von Calcium

Sn - Bestimmung

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	4 11	2 g 0,2 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch,	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	5	2 g	Lösen in HF und HNO_3	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	12	1 g	Lösen in Gemisch aus Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure,	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
AT 1	9	2 g	Lösen in HNO_3 und HF, Abtrennung des Pb als Chlorid	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	2	5 g	Lösen in HBF_4 und HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	3, 10, 13	1 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	7 8	ca 0,5 g 1 g	Lösen in HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
T	1	ca. 10 g	Lösen in HNO_3 , Abtrennung des Sn durch Filtration des ausgefallenen SnO_2	Titrimetrie mit I_2-Lsg.

Tabelle 2: Analysenverfahren für die Bestimmung von Zinn

Al - Bestimmung

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	4	2 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	5, 11	2 g	Lösen in HNO_3	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	12	2,5 g	Lösen in Gemisch aus Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure,	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
AT1	9	2 g	Lösen in HNO_3 und HF, Abtrennung des Pb als Chlorid	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	2	5 g	Lösen in HBF_4 und HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	3, 10, 13	1 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	7 8	4,5-5 g 1 g	Lösen in HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
IT1	9	2 g	Lösen in HNO_3 und HF, Abtrennung des Pb als Chlorid	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
IT3	1	0,25 g	Lösen in HNO_3 , Abtrennung des Pb als Sulfat	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES

Tabelle 3: Analysenverfahren für die Bestimmung von Aluminium

Ag - Bestimmung

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	4	2 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	5, 11 12	2 g 1 g	Lösen in HNO_3	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	9	25 g	Lösen in HNO_3, Dokimasie bis zum Pb-Regulus	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
AT2	1	5 g	Lösen in HNO_3 , Abrauchen mit HBr zur Entfernung des Sn, Abtrennung des Pb als Nitrat	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
AE	2	2,5 g	Lösen in HNO_3	Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Anregung ET AAS
I	6 7	1 g 4-5 g	Lösen in HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	8 10	2 g 1 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES

Tabelle 4: Analysenverfahren für die Bestimmung von Silber

Bi - Bestimmung

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	4 11	2 g 1 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	5	2 g	Lösen in HNO_3	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	12	1 g	Lösen in Gemisch aus Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure,	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
AT1	9	2 g	Lösen in HNO_3 und HF, Abtrennung des Pb als Chlorid	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
AT2	1	5 g	Lösen in HNO_3, Abrauchen mit HBr zur Sn-Entfernung, Abtrennung des Pb als Nitrat	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	3, 10 8	1 g 2 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	6, 7	1 g	Lösen in HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES

Tabelle 5: Analysenverfahren für die Bestimmung von Bismut

Cu - Bestimmung

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	4	2 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	5, 11	2 g	Lösen in HNO_3	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	12	1 g	Lösen in Gemisch aus Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure,	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
AT1	9	2 g	Lösen in HNO_3 und HF, Abtrennung des Pb als Chlorid	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
E	2	2,5 g	Lösen in HNO_3	Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ET AAS
I	6 7	1 g 4,5-5 g	Lösen in HNO_3	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
I	8 10	2 g 1 g	Lösen in Weinsäure-Salpetersäuregemisch	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES
IEx	3	10 g	Lösen in HNO_3 , Komplexierung der Matrix mit EDTA, Extraktion als Dithiocarbamidat.	Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES

Tabelle 6: Analysenverfahren für die Bestimmung von Kupfer

5.4 Analysenergebnisse und statistische Betrachtung

Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches sind in den Tabellen 7 bis 13 aufgelistet. Die Tabellen zeigen neben den Einzelwerten der Laboratorien die jeweiligen Mittelwerte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen.
In den Abbildungen 4 bis 9 sind in entsprechenden Diagrammen die Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen graphisch dargestellt.
Die Mittelwerte der Meßreihen aller Laboratorien wurden dem Grubbs-Test unterworfen (Signifikanzniveau 95%). Als Ausreißer erkannte Werte wurden den entsprechenden Laboratorien mitgeteilt und um eine Nachanalyse bzw. Stellungnahme gebeten. Bei erfolgter Nachanalyse wurden die Ausreißer durch die neuen Analysendaten ersetzt. Wurden die Analysendaten aufgrund von Verfahrensfehlern zurückgezogen, so wurden sie bei der Erstellung der Tabelle nicht berücksichtigt. Anschließend wurden alle Analysendaten erneut dem Grubbs-Test unterworfen (Signifikanzniveau 95%). Werte, die in diesem Fall als Ausreißer erkannt wurden, sind in der Tabelle als solche gekennzeichnet und wurden bei der Berechnung des zertifizierten Wertes nicht berücksichtigt.
Hinsichtlich der Varianzenhomogenität lagen keine ausreißerverdächtigen Werte vor, so daß hier kein statistischer Test (Cochran-Test) notwendig war.
Die erhaltenen Analysendaten sowie die verwendeten Analyseverfahren mit möglichen Fehlerquellen und die erreichbare Präzision wurden auf der nachfolgenden Arbeitssitzung des Arbeitsausschusses “Blei” des Chemikerausschusses der GDMB abschließend diskutiert und für die Zertifizierung akzeptiert.
Die zertifizierten Werte sind in Tabelle 14 dargestellt. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte der Labormittelwerte.

Element	Massenanteil in %	Unsicherheit* in %
Ca	0,1436	± 0,0016
Sn	0,293	± 0,007
Al	0,0257	± 0,0006
	in µg/g	in µg/g
Ag	28,8	± 0,7
Bi	165	± 4
Cu	17,3	± 1,7

*Unsicherheitsbereich bei einem Vertrauensgrad von 95%

Ca-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

Lab./Verf.	12/A	8/I	7/I	10/I	11/A	3/I	4/A	1/IT2	5/A	1/AT2	2/I	13/I	12/A	9/I	Ges.
EW[%]	0,148	0,141	0,143	0,1448	0,142	0,142	0,143	0,1488	0,146	0,1525	0,146	0,1467	0,150	0,151	N
	0,140	0,141	0,144	0,1401	0,141	0,142	0,142	0,1473	0,145	0,1487	0,143	0,1458	0,152	0,158	13
	0,137	0,142	0,139	0,1409	0,145	0,143	0,144	0,1385	0,144	0,1368	0,146	0,1457	0,153	0,162	
	0,142	0,140	0,138	0,1416	0,144	0,144	0,143	0,1469	0,145	0,1458	0,145	0,1443	0,141	0,159	
	0,134	0,138	0,142	0,1426	0,143	0,143	0,143	0,1452	0,145	0,1454	0,145	0,1455	0,148	0,163	
	0,136	0,140	0,139	0,1436	0,141	0,145	0,145	0,1426	0,145	0,1413	0,146	0,1445	0,154		
MW [%]	**0,1395**	**0,1403**	**0,1408**	**0,1423**	**0,1427**	**0,1432**	**0,1433**	**0,1449**	**0,1450**	**0,1451**	**0,1452**	**0,1454**	**0,1497**	**0,1586**	**0,1436**
s[%]	0,0050	0,0014	0,0025	0,0018	0,0016	0,0012	0,0010	0,0038	0,0006	0,0055	0,0012	0,0009	0,0048	0,0047	0,0027
mw(s)															0,0024
VK	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,04	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02

= nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 7: Analysenergebnisse der Calcium-Bestimmung

Ca-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

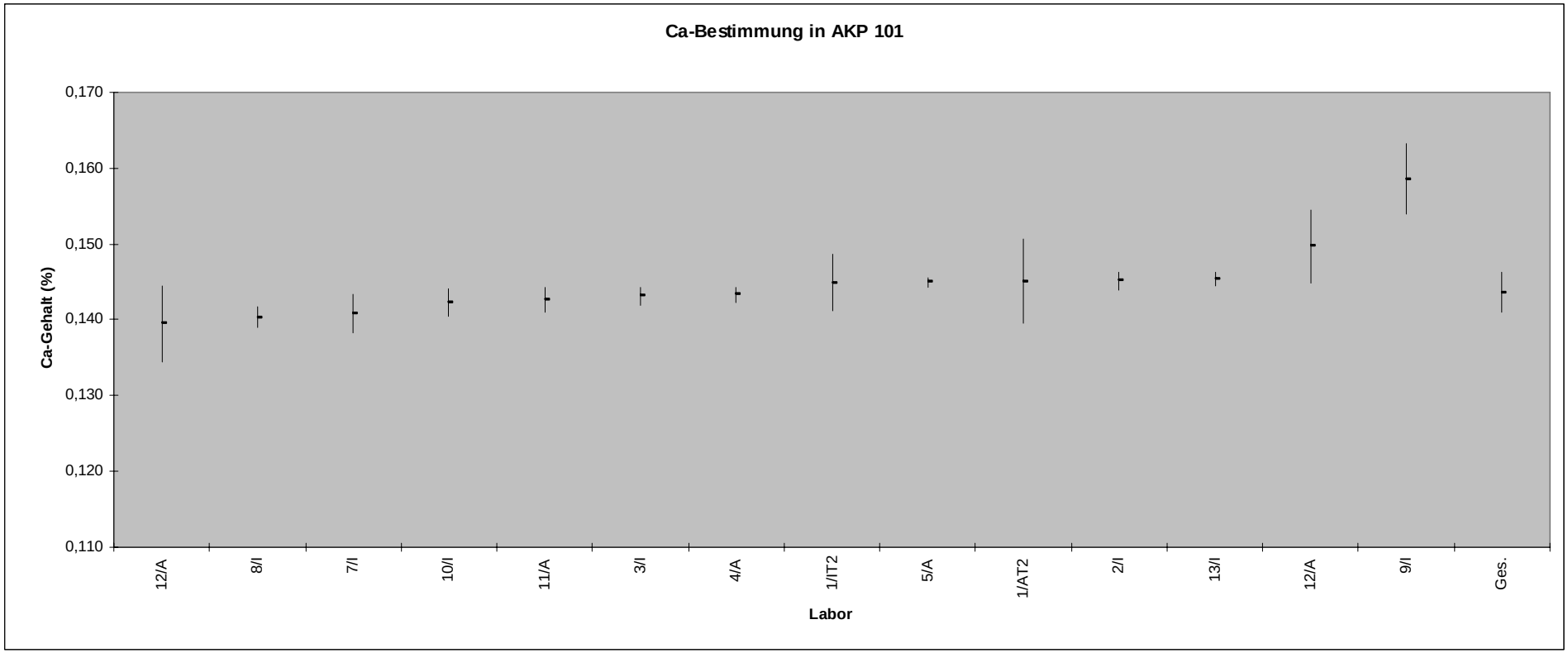


Abbildung 3: Analysenergebnisse der Calcium-Bestimmung

Sn-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

Lab./Verf.	4/A	12/A	11/A	12/A	7/I	3/I	1/T	5/A	13/I	8/I	9/AT1	2/I	10/I	Ges.
EW[%]	0,273	0,28	0,274	0,28	0,299	0,289	0,294	0,302	0,2957	0,296	0,28	0,302	0,306	N
	0,274	0,28	0,280	0,28	0,287	0,288	0,293	0,305	0,3031	0,299	0,31	0,300	0,304	13
	0,272	0,28	0,281	0,28	[0,264]	0,289	0,295	0,298	0,3056	0,308	0,31	0,307	0,303	
	0,275	0,28	0,282	0,28	0,287	0,290	0,295	0,300	0,3028	0,304	0,31	0,307	0,304	
	0,273	0,28	0,289	0,29	0,281	0,289	0,295	0,300	0,3085	0,305	0,31	0,303	0,318	
	0,273	0,28	0,280	0,29	0,282	0,289	0,296	0,297	0,2989	0,303		0,307	0,306	
							0,299							
MW [%]	**0,2733**	**0,2800**	**0,2810**	**0,2833**	**0,2872**	**0,2890**	**0,2953**	**0,3003**	**0,3024**	**0,3025**	**0,3040**	**0,3043**	**0,3070**	**0,2931**
s[%]	0,0010	0,0000	0,0048	0,0052	0,0072	0,0006	0,0019	0,0029	0,0046	0,0043	0,0134	0,0031	0,0056	0,0113
mw(s)														0,0042
VK	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,02	0,04

Tabelle 8: Analysenergebnisse der Zinn-Bestimmung

Sn-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

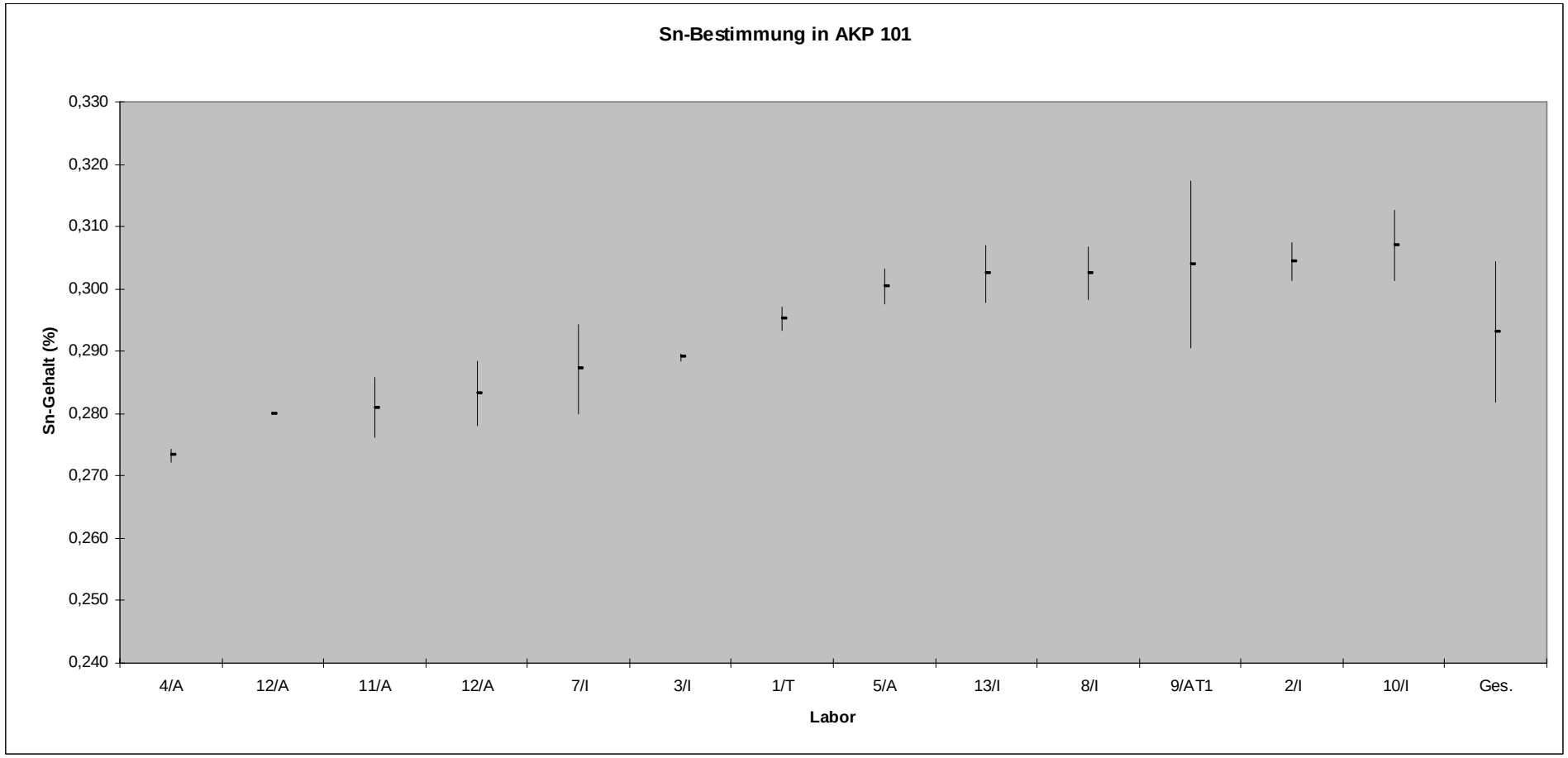


Abbildung 4: Analysenergebnisse der Zinn-Bestimmung

Al-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

Lab./Verf.	10/I	3/I	9/IT1	8/I	1/IT3	2/I	13/I	5/A	4/A	12/A	12/A	7/I	11/A	Ges.
EW[µg/g]	205	248	250	250	254	251	263	260	265	265	265	270	270	N
	208	243	250	250	249	254	256	260	252	259	270	262	270	12
	220	242	240	250	248	253	254	260	255	261	270	269	280	
	224	251	250	250	252	250	258	250	266	265	265	269	270	
	205	244	240	250	251	251	259	260	264	263	260	268	270	
	229	239		250	251	254	255	260	261	265	270	268	260	
MW [µg/g]	**215,2**	**244,5**	**246,0**	**250,0**	**250,8**	**252,2**	**257,5**	**258,3**	**260,5**	**263,0**	**266,7**	**267,7**	**270,0**	**257**
s[µg/g]	10,50	4,32	5,48	0,00	2,14	1,72	3,27	4,08	5,75	2,53	4,08	2,88	6,32	9
mw(s)														3,5
VK	0,05	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03

= nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 9: Analysenergebnisse der Aluminium-Bestimmung

Al-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

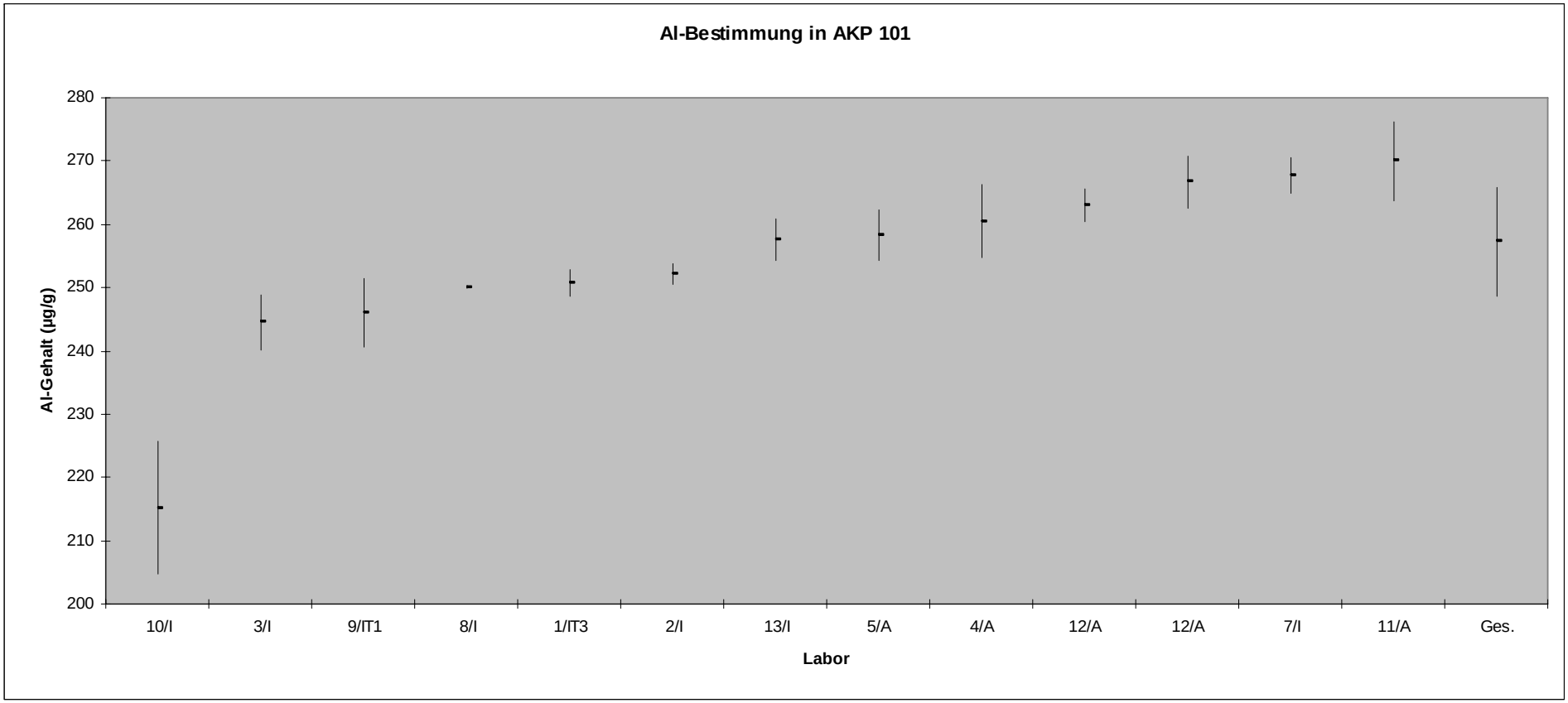


Abbildung 5: Analysenergebnisse der Aluminium-Bestimmung

Ag-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

Lab./Verf.	4/A	8/I	1/AT2	10/I	2/E	11/A	6/I	9/A	12/A	12/A	7/I	5/A	Ges.
EW[µg/g]	24,0	27,0	28,4	28,0	29,0	28,5	29,0	30,0	30,0	30,0	30,0	34,0	N
	23,0	27,0	28,0	28,0	28,0	28,8	29,0	29,0	30,0	30,0	30,0	33,0	10
	23,0	28,0	29,1	28,0	28,0	28,3	28,0	29,0	30,0	29,0	28,0	32,0	
	22,0	26,0	27,4	29,0	29,0	28,3	29,0	29,0	29,0	30,0	32,0	33,0	
	23,0	27,0	28,0	29,0	28,0	28,4	29,0	29,0	30,0	30,0	31,0	34,0	
	23,0	27,0	[23,3]	28,0	28,0	28,2	28,0		30,0	30,0	30,0	33,0	
MW [µg/g]	**23,0**	**27,0**	**28,2**	**28,3**	**28,3**	**28,4**	**28,7**	**29,2**	**29,8**	**29,8**	**30,2**	**33,2**	**28,8**
s[µg/g]	0,63	0,63	0,63	0,52	0,52	0,21	0,52	0,45	0,41	0,41	1,33	0,75	1,0
mw(s)													0,56
VK	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02	0,03

= nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 10: Analysenergebnisse der Silber-Bestimmung

Ag-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

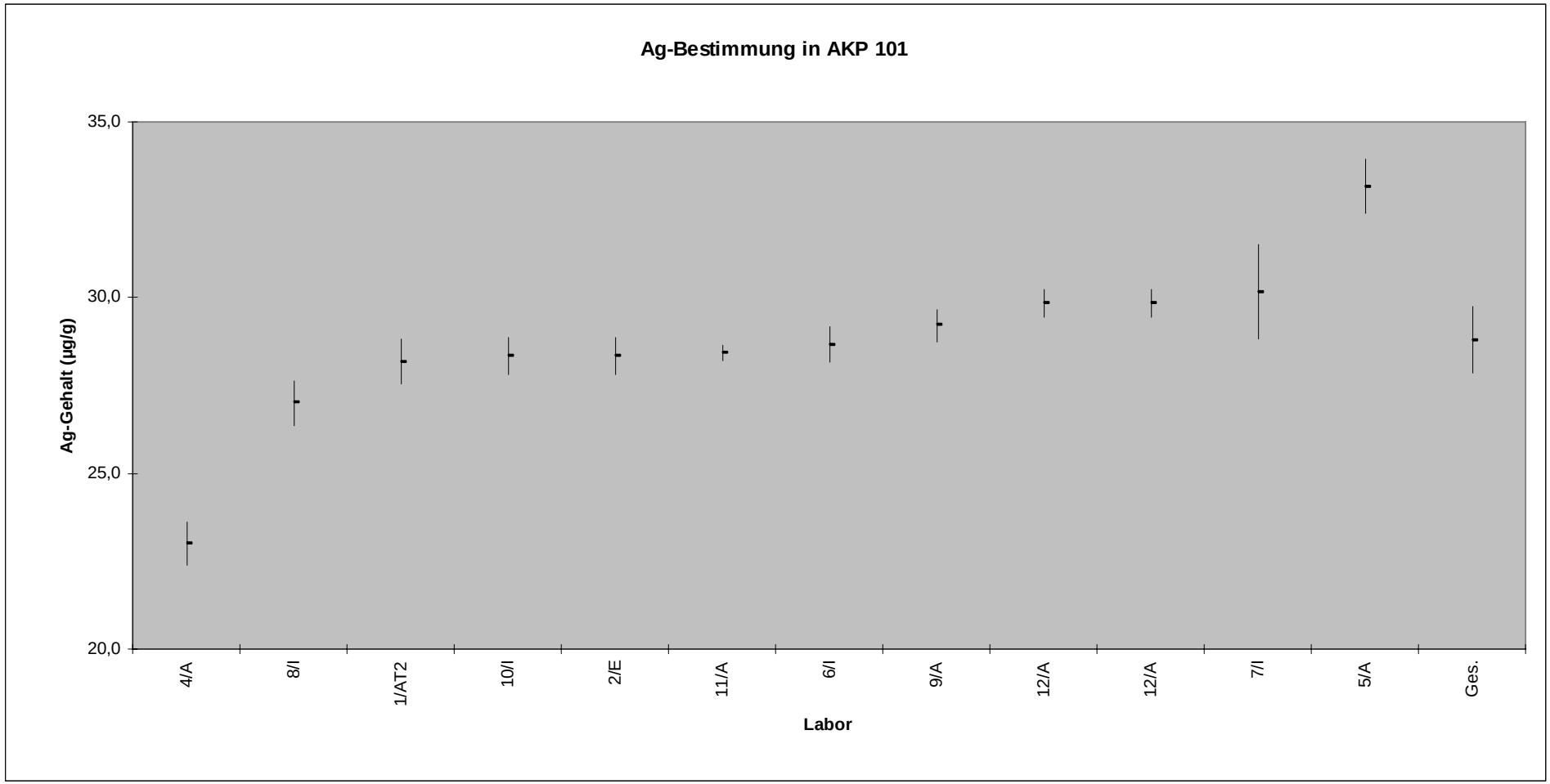


Abbildung 6: Analysenergebnisse der Silber-Bestimmung

Bi-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

Lab./Verf.	5/A	1/AT2	3/I	7/I	12/A	8/I	12/A	11/A	2/I	4/A	9/AT1	6/I	10/I	Ges.
EW[µg/g]	160,0	154,7	158,0	160,0	160,0	165,0	160,0	170,0	174,0	167,0	180,0	180,0	194,0	N
	140,0	152,3	161,0	162,0	160,0	165,0	160,0	170,0	168,0	168,0	180,0	180,0	194,0	12
	150,0	152,8	157,0	158,0	160,0	164,0	170,0	160,0	170,0	171,0	170,0	180,0	192,0	
	150,0	160,5	160,0	160,0	160,0	164,0	160,0	160,0	161,0	171,0	180,0	180,0	195,0	
	160,0	158,4	157,0	163,0	170,0	166,0	170,0	170,0	162,0	170,0	170,0	180,0	196,0	
	160,0	[169]	160,0	164,0	170,0	165,0	170,0	160,0	173,0	171,0		170,0	192,0	
MW [µg/g]	**153,3**	**155,7**	**158,8**	**161,2**	**163,3**	**164,8**	**165,0**	**165,0**	**168,0**	**169,7**	**176,0**	**178,3**	**193,8**	**165**
s[µg/g]	8,16	3,58	1,72	2,23	5,16	0,75	5,48	5,48	5,48	1,75	5,48	4,08	1,60	7
mw(s)														4,1
VK	0,05	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01	0,05

= nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 11: Analysenergebnisse der Bismut-Bestimmung

Bi-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

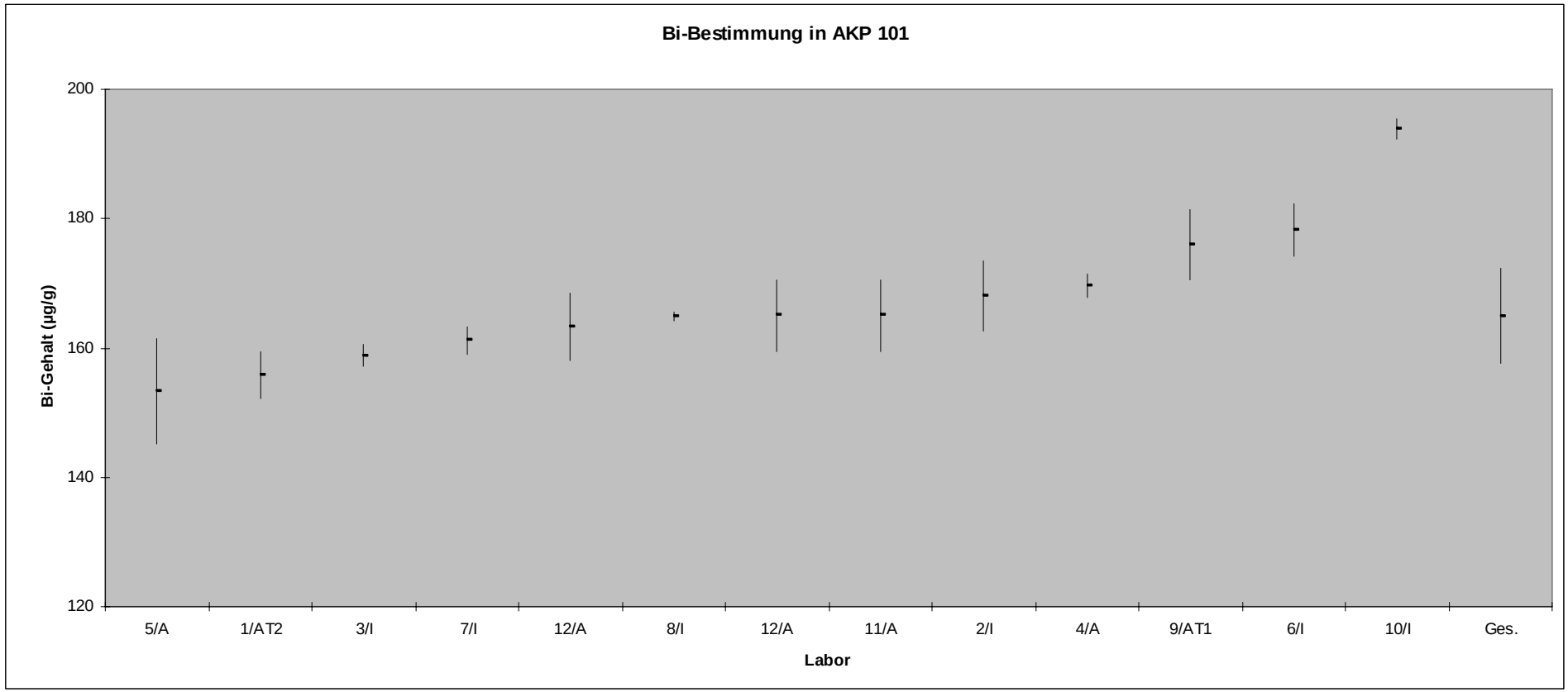


Abbildung 7: Analysenergebnisse der Bismut-Bestimmung

Cu-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

Lab./Verf.	7/I	6/I	3/I	12/A	8/I	2/E	9/AT1	10/I	12/A	11/A	5/A	4/A	Ges.
EW[µg/g]	12,8	14	14	17	17	18	20	20	20	19	20	27	N
	12,8	14	14	17	18	18	18	19	20	19	20	26	11
	12,8	14	15	17	17	18	18	19	19	19	21	25	
	12,9	14	14	17	17	18	19	19	19	20	20	27	
	13,0	14	13,8	16	17	18	19	19	19	20	21	26	
	13,2	14		17	18	19		19	19	20	21	28	
MW [µg/g]	**12,92**	**14,00**	**14,16**	**16,83**	**17,33**	**18,17**	**18,80**	**19,17**	**19,33**	**19,50**	**20,50**	**26,50**	**17,3**
s[µg/g]	0,160	0,000	0,477	0,408	0,516	0,408	0,837	0,408	0,516	0,548	0,548	1,049	2,6
mw(s)													0,44
VK	0,01	0,00	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,15

= nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 12: Analysenergebnisse der Kupfer-Bestimmung

Cu-Bestimmung in PbCaSnAl (BAM 101)

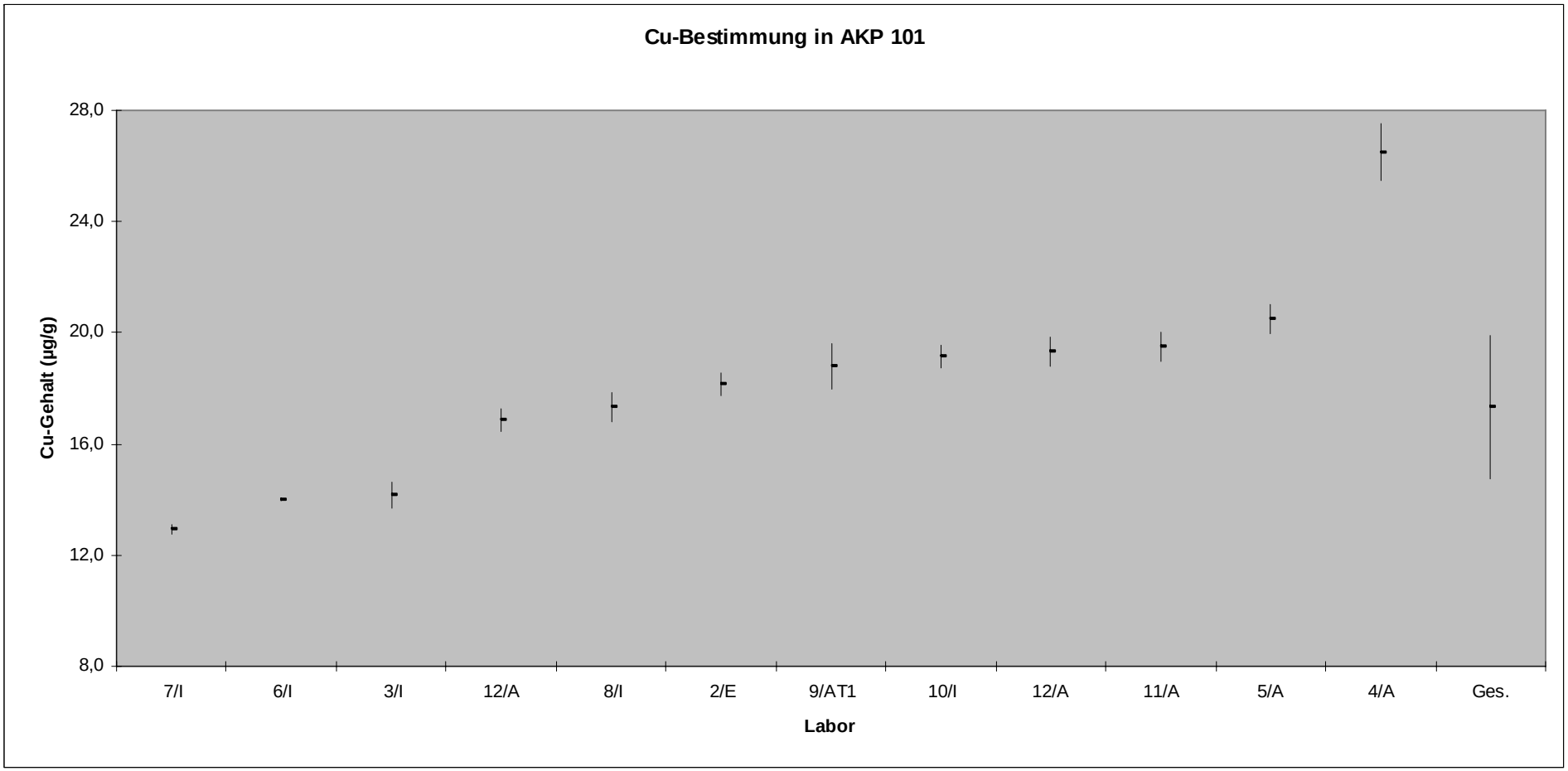


Abbildung 8: Analysenergebnisse der Kupfer-Bestimmung

6. Hinweise für den Benutzer

Dieses zertifizierte Referenzmaterial ist gedacht für die Überprüfung der Kalibrierung von optischen Emissions- und Röntgenfluoreszenzspektrometern bei der Analyse von Material ähnlicher Zusammensetzung.
Vor der Analyse ist die Oberfläche durch Abdrehen (nicht durch Abschleifen) zu reinigen. Da es im Zentrum der Probe zu leichten Segregationserscheinungen kommen kann, sollte beim Abfunken in der Mitte der Proben eine Fläche von ca. 0,5 cm Durchmesser ausgespart werden.
Bei der Verwendung als Spanmaterial für die naßchemische Analyse ist eine Mindesteinwaage von 0,5 g einzuhalten.
Die Probe ist stabil, solange sie keiner übermäßigen Erhitzung ausgesetzt ist (z.B. bei der Behandlung der Oberfläche oder beim Zerspanen).

7. Literatur

[1] ISO Guide 31, Contents of certificates of reference materials, 1981

[2] ISO Guide 34, Quality system guidelines for the production of reference materials, 1996)

[3] ISO Guide 35, Certification of reference materials - General and statistical principles. Second edition, 1989

[4] Guidelines for the production and certification of BAM reference materials, 1997

[5] ASTM Designation E 826-90, Standard Practice for Testing Homogenity of Materials for the Development of Reference Materials

[6] S. Noack, Anleitung zum Programm HOMEX 1.0 für EXCEL 5.0, BAM 1994

8. Information und Probenvertrieb

Information und Probenvertrieb erfolgen durch die

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachgruppe I.1: Anorganisch-chemische Analytik, Referenzmaterialien

Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Telefon: 030 - 8104 2061
8104 1119

Fax: 030 - 8104 1117

Jede Probe wird zusammen mit einem Zeugnis verschickt, in dem die zertifizierten Gehalte sowie Richtwerte, deren 95%-Vertrauensbereiche, die Mittelwerte der akzeptierten Datensätze, mittlere sowie Laborstandardabweichungen, die verwendeten analytischen Verfahren und die an den Zertifizierungen beteiligten Laboratorien angegeben sind.

Auskünfte und Beratung zu den zertifizierten Referenzmaterialien können unter (030) 8104 1112 oder (030) 8104 1111 eingeholt werden.

Anhang

1 Homogenitätstest über die Flächen,
Tabelle der Meßwertmittelwerte und Standardabweichungen

2 Homogenitätstest über die Länge
Tabelle der Meßwertmittelwerte und statistische Auswertung

BAM-101
Homogenität der Flächen

	Calcium			Zinn			Aluminium			Bismut		
	MW (µg/g)	s (µg/g)	v (%)	MW (µg/g)	s (µg/g)	v (%)	MW (µg/g)	s (µg/g)	v (%)	MW (µg/g)	s (µg/g)	v (%)
Probe 40153/1A												
Fuß, Außenring	1506	7	0,4	2948	12	0,4	281	4,2	1,5	161	0,6	0,4
Fuß, Mittelring	1509	12	0,8	2939	16	0,6	282	6,7	2,4	162	1,8	1,1
Fuß, Innenring	1502	16	1	2930	17	0,6	279	8,3	3	161	0,8	0,5
Fuß, Zentrum	1498	3	0,2	2945	44	1,5	274	1	0,4	162	1,3	0,8
Mitte, Außenring	1503	4	0,3	2914	17	0,6	264	8,6	3,2	160	0,7	0,4
Mitte, Mittelring	1511	11	0,7	2912	8	0,3	267	5,8	2,2	160	0,9	0,6
Mitte, Innenring	1507	16	1,1	2957	12	0,4	257	7,3	2,8	162	1	0,6
Mitte, Zentrum	1508	3	0,2	2951	31	1,1	274	17,7	6,5	162	0	0
Kopf, Außenring	1510	11	0,7	2940	24	0,8	269	9,8	3,6	161	1	0,6
Kopf, Mittelring	1510	11	0,7	2935	12	0,4	270	4,8	1,8	161	0,4	0,3
Kopf, Innenring	1504	13	0,9	2939	7	0,2	275	5,3	1,9	161	1	0,6
Kopf, Zentrum	1496	6	0,4	2944	9	0,3	280	3,5	1,3	161	0,6	0,4
Probe 40153/2B												
Fuß, Außenring	1587	5	0,3	2837	13	0,5	304	5,8	1,9	158	0,7	0,4
Fuß, Mittelring	1586	6	0,4	2831	8	0,3	307	11,2	3,6	159	0,7	0,4
Fuß, Innenring	1590	10	0,6	2830	5	0,2	307	8,3	2,7	159	0,5	0,3
Fuß, Zentrum	1581	12	0,7	2836	5	0,2	300	7,8	2,6	159	1,2	0,7
Mitte, Außenring	1583	5	0,3	2826	18	0,6	295	8,1	2,8	158	0,7	0,4
Mitte, Mittelring	1582	7	0,4	2824	15	0,5	298	8,1	2,7	159	0,6	0,4
Mitte, Innenring	1585	7	0,5	2828	9	0,3	299	5,3	1,8	159	0,3	0,2
Mitte, Zentrum	1587	9	0,5	2816	4	0,1	297	2,5	0,8	159	0,6	0,4
Kopf, Außenring	1579	6	0,4	2809	11	0,4	299	6,2	2,1	158	1	0,6
Kopf, Mittelring	1575	6	0,4	2824	12	0,4	310	5,6	1,8	159	0,6	0,4
Kopf, Innenring	1573	5	0,3	2824	12	0,4	314	11,5	3,7	159	0,7	0,4
Kopf, Zentrum	1568	10	0,6	2830	6	0,2	302	2,5	0,8	159	0,6	0,4

Außenring: Mittelwert aus 20 Abfunkungen
Mittelring: Mittelwert aus 14 Abfunkungen
Innenring: Mittelwert aus 9 Abfunkungen
Zentrum: Mittelwert aus 3 Abfunkungen

Die angegebenen Massengehalte sind nur als relativ zu betrachten, da den Messungen keine Kalibrierung zugrunde liegt. Die Ergebnisse beider Proben sind daher miteinander nicht vergleichbar.

Ca Homogenitätsprüfung - Varianzanalyse

	Streuung innerhalb der Proben	27,45	Streuung zwischen den Proben	27,05	Prüfgröße	0,9716	Homogenitäts kennzahl	0,49
Ergebnis der Varianzanalyse		α 1%	Eine Inhomogenität zwischen den Proben ist nicht nachweisbar				Kenndaten M_{gesamt}	RSD%
M_{Dg}	1	1498,1	2	1502,3	3	1515,2	4	1507,2	5	1534,9	6	1510,0	1511,3	1

Einzelwerte der Proben nach Probennummern sortiert und driftkorrigiert

Dg	1		2		3		4		5		6		M_{Probe}	S_{Probe}	RSD
Nr.	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	Gehalt	Gehalt	%
1	111	1511	111	1520	111	1503	111	1515	111	1671	111	1510	1538,2	65,4	4,3
2	113	1492	113	1524	113	1531	113	1466	113	1538	113	1483	1505,7	29,3	1,9
3	121	1491	121	1485	121	1516	121	1513	121	1543	121	1516	1510,8	20,7	1,4
4	122	1516	122	1523	122	1490	122	1497	122	1487	122	1491	1500,8	15,1	1,0
5	123	1481	123	1497	123	1526	123	1505	123	1544	123	1518	1511,9	22,5	1,5
6	131	1506	131	1530	131	1490	131	1511	131	1542	131	1491	1511,9	20,8	1,4
7	132	1483	132	1489	132	1529	132	1516	132	1517	132	1517	1508,5	18,2	1,2
8	133	1508	133	1517	133	1507	133	1513	133	1622	133	1524	1531,7	44,7	2,9
9	141	1470	141	1496	141	1530	141	1518	141	1468	141	1491	1495,5	25,0	1,7
10	142	1504	142	1491	142	1533	142	1509	142	1521	142	1517	1512,5	14,7	1,0
11	143	1503	143	1517	143	1519	143	1515	143	1527	143	1516	1516,1	7,9	0,5
12	211	1475	211	1504	211	1528	211	1508	211	1504	211	1534	1508,7	21,0	1,4
13	212	1497	212	1505	212	1499	212	1503	212	1514	212	1524	1507,1	10,1	0,7
14	213	1513	213	1513	213	1498	213	1515	213	1461	213	1487	1497,7	21,0	1,4
15	221	1533	221	1508	221	1539	221	1518	221	1541	221	1491	1521,7	19,5	1,3
16	222	1499	222	1491	222	1501	222	1517	222	1511	222	1525	1507,3	12,6	0,8
17	223	1482	223	1469	223	1486	223	1510	223	1583	223	1526	1509,4	41,3	2,7
18	231	1489	231	1459	231	1515	231	1503	231	1540	231	1486	1498,5	27,6	1,8
19	232	1483	232	1518	232	1522	232	1492	232	1508	232	1515	1506,2	15,5	1,0
20	233	1505	233	1487	232	1517	233	1496	233	1501	233	1503	1501,4	10,0	0,7
21	241	1496	241	1486	241	1525	241	1511	241	1523	241	1514	1509,1	15,5	1,0
22	242	1504	242	1503	242	1539	242	1499	242	1634	242	1521	1533,2	51,8	3,4
23	243	1518	243	1520	243	1508	243	1516	243	1501	243	1530	1515,3	10,0	0,7

Sn Homogenitätsprüfung - Varianzanalyse

	Streuung innerhalb der Proben	95,83	Streuung zwischen den Proben	89,70	Prüfgröße	0,8761	Homogenitäts kennzahl	0,44
Ergebnis der Varianzanalyse		α 1%	Eine Inhomogenität zwischen den Proben ist nicht nachweisbar				Kenndaten M_{gesamt}	RSD%

M_{Dg}	1	2922,0	2	3009,8	3	2953,7	4	2907,5	5	2832,0	6	2941,7	2927,7797	2

Einzelwerte der Proben nach Probennummern sortiert und driftkorrigiert

Dg	1		2		3		4		5		6		M_{Probe}	s_{Probe}	RSD
Nr.	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	Gehalt	Gehalt	%
1	111	2934	111	2912	111	2910	111	2864	111	2544	111	2952	2852,7	154,0	5,4
2	113	2935	113	2909	113	3001	113	2924	113	2795	113	2937	2916,8	67,3	2,3
3	121	2913	121	3200	121	2972	121	2847	121	2782	121	2904	2936,3	144,3	4,9
4	122	2969	122	2894	122	2881	122	2864	122	2965	122	2950	2920,7	46,1	1,6
5	123	2903	123	3012	123	2992	123	2825	123	2888	123	2899	2919,7	69,9	2,4
6	131	2921	131	2891	131	2968	131	2903	131	2774	131	2942	2899,7	67,5	2,3
7	132	2891	132	3191	132	2999	132	2861	132	2966	132	2967	2979,1	116,3	3,9
8	133	2933	133	2880	133	2915	133	2914	133	2608	133	2925	2862,3	125,9	4,4
9	141	2904	141	3041	141	2989	141	3007	141	2925	141	2925	2965,4	54,9	1,9
10	142	2937	142	3070	142	2989	142	2986	142	2775	142	2955	2951,8	98,1	3,3
11	143	2917	143	3054	143	2950	143	3017	143	2779	143	2939	2942,8	95,1	3,2
12	211	2874	211	3047	211	2990	211	2814	211	2957	211	2861	2924,1	88,7	3,0
13	212	2930	212	3037	212	2906	212	2901	212	2971	212	2982	2954,4	52,2	1,8
14	213	2946	213	2869	213	2917	213	3004	213	2940	213	2974	2941,7	46,6	1,6
15	221	2975	221	3007	221	2983	221	2893	221	2806	221	2960	2937,2	74,9	2,5
16	222	2913	222	3100	222	2921	222	3005	222	2920	222	2946	2967,6	73,2	2,5
17	223	2891	223	3061	223	2886	223	2897	223	2694	223	2983	2902,1	123,1	4,2
18	231	2872	231	2920	231	2951	231	2834	231	2834	231	2900	2885,4	47,4	1,6
19	232	2879	232	2994	232	2972	232	2875	232	2818	232	2932	2911,7	66,2	2,3
20	233	2962	233	3181	232	2968	233	2972	233	2981	233	2937	3000,2	89,9	3,0
21	241	2891	241	3164	241	2938	241	2846	241	2901	241	2941	2946,8	112,1	3,8
22	242	2953	242	2883	242	3003	242	2957	242	2530	242	2942	2877,8	174,7	6,1
23	243	2965	243	2906	243	2932	243	2863	243	2982	243	3006	2942,5	52,6	1,8

Al Homogenitätsprüfung - Varianzanalyse

	Streuung innerhalb der Proben	6,45	Streuung zwischen den Proben	9,14	Prüfgröße	2,0071	Homogenitäts kennzahl	0,95
Ergebnis der Varianzanalyse		α 1%	Eine Inhomogenität zwischen den Proben ist nicht nachweisbar				Kenndaten M_{gesamt}	RSD%

M_{Dg}	1	275,5	2	273,1	3	273,8	4	276,4	5	#DIV/0!	6	#DIV/0!	274,68	1

Einzelwerte der Proben nach Probennummern sortiert und driftkorrigiert

Dg	1		2		3		4		5		6		M_{Probe}	s_{Probe}	RSD
Nr.	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	Gehalt	Gehalt	%
1	111	260	111	262	111	273	111	276					268,0	7,8	2,9
2	113	276	113	266	113	271	113	260					268,6	6,7	2,5
3	121	277	121	271	121	281	121	280					277,3	4,6	1,6
4	122	280	122	276	122	266	122	274					274,0	5,8	2,1
5	123	275	123	280	123	269	123	267					272,9	5,8	2,1
6	131	277	131	264	131	264	131	262					267,0	7,1	2,6
7	132	272	132	268	132	279	132	278					274,2	5,2	1,9
8	133	271	133	268	133	285	133	282					276,6	8,2	3,0
9	141	274	141	291	141	271	141	278					278,6	8,8	3,2
10	142	287	142	283	142	275	142	279					280,8	4,9	1,8
11	143	282	143	288	143	278	143	289					284,3	5,1	1,8
12	211	268	211	274	211	274	211	271					271,8	3,0	1,1
13	212	284	212	281	212	279	212	278					280,4	2,6	0,9
14	213	278	213	266	213	284	213	283					277,5	8,2	3,0
15	221	280	221	272	221	273	221	278					275,9	3,6	1,3
16	222	284	222	270	222	275	222	279					277,1	6,0	2,2
17	223	271	223	277	223	274	223	284					276,6	5,5	2,0
18	231	263	231	265	231	273	231	271					268,1	4,9	1,8
19	232	263	232	283	232	270	232	272					272,0	8,3	3,1
20	233	286	233	269	232	273	233	277					275,9	7,2	2,6
21	241	277	241	272	241	254	241	276					269,7	10,5	3,9
22	242	272	242	262	242	274	242	280					271,9	7,5	2,8
23	243	278	243	273	243	280	243	283					278,6	4,1	1,5

Bi Homogenitätsprüfung - Varianzanalyse

	Streuung innerhalb der Proben	2,64	Streuung zwischen den Proben	2,31	Prüfgröße	0,7701	Homogenitäts kennzahl	0,39
Ergebnis der Varianzanalyse		α 1%	Eine Inhomogenität zwischen den Proben ist nicht nachweisbar				Kenndaten M_{gesamt}	RSD%
M_{Dg}	1 159,4	2 162,4	3 161,5	4 161,9	5 159,8	6 160,8	160,98	1

Einzelwerte der Proben nach Probennummern sortiert und driftkorrigiert

Dg	1		2		3		4		5		6		M_{Probe}	s_{Probe}	RSD
Nr.	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	P	Gehalt	Gehalt	Gehalt	%
1	111	165	111	161	111	163	111	162	111	157	111	162	161,7	2,6	1,6
2	113	161	113	162	113	160	113	158	113	159	113	159	159,9	1,4	0,9
3	121	157	121	164	121	161	121	162	121	160	121	160	160,5	2,5	1,6
4	122	166	122	162	122	162	122	161	122	162	122	161	162,1	1,7	1,1
5	123	156	123	162	123	161	123	162	123	161	123	161	160,4	2,3	1,4
6	131	157	131	161	131	159	131	162	131	160	131	162	160,1	1,8	1,1
7	132	154	132	165	132	161	132	162	132	162	132	162	161,0	3,6	2,2
8	133	165	133	162	133	164	133	163	133	156	133	162	161,9	3,1	1,9
9	141	154	141	163	141	161	141	162	141	161	141	161	160,4	3,1	1,9
10	142	158	142	163	142	161	142	162	142	159	142	162	160,8	2,1	1,3
11	143	156	143	165	143	162	143	163	143	159	143	160	160,9	3,0	1,9
12	211	153	211	163	211	162	211	162	211	162	211	160	160,2	3,8	2,4
13	212	159	212	163	212	163	212	162	212	162	212	161	161,5	1,6	1,0
14	213	164	213	161	213	164	213	162	213	160	213	161	161,9	1,6	1,0
15	221	167	221	163	221	160	221	162	221	160	221	161	162,2	2,6	1,6
16	222	156	222	163	222	163	222	162	222	161	222	162	161,1	2,9	1,8
17	223	158	223	162	223	163	223	163	223	157	223	161	160,7	2,6	1,6
18	231	155	231	159	231	162	231	161	231	161	231	159	159,4	2,4	1,5
19	232	156	232	163	232	160	232	162	232	158	232	161	160,1	2,8	1,8
20	233	164	233	165	232	161	233	160	233	163	233	161	162,2	1,7	1,1
21	241	154	241	163	241	158	241	162	241	161	241	162	160,2	3,4	2,1
22	242	166	242	160	242	160	242	161	242	154	242	159	160,2	3,8	2,4
23	243	166	243	162	243	163	243	162	243	163	243	161	163,0	1,8	1,1